

Spirohexan-Derivate durch photosensibilisierte Cycloadditionen an Methylencyclopropan

Willy Hartmann*, Hans-Georg Heine, Jürgen Hinz und Detlef Wendisch

Zentralbereich Forschung, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG,
Postfach 166, D-4150 Krefeld-Uerdingen, und
Ingenieur-Bereich Angewandte Physik der Bayer AG, D-5090 Leverkusen-Bayerwerk

Eingegangen am 18. November 1976

Maleinsäureanhydrid und einige Derivate liefern bei der photosensibilisierten Addition an Methylencyclopropan (**1**) in guten Ausbeuten Spirohexane. Entsprechend reagieren auch Dichlorvinylencarbonat und 1,3-Diacetyl-4-imidazolin-2-on mit **1**. In keiner der untersuchten Reaktionen gibt es Hinweise auf die Bildung von Methylencyclopentan-Derivaten. Als Mechanismus für die Cycloadditionen wird ein primärer terminaler Angriff der triplettangeregten Komponenten an die Doppelbindung von **1** formuliert.

Spirohexane Derivatives by Photosensitized Cycloadditions to Methylencyclopropane

Photosensitized addition of maleic anhydride and some of its derivatives to methylencyclopropane (**1**) gives spirohexanes in good yields. Dichlorovinylene carbonate and 1,3-diacetyl-4-imidazolin-2-one react with **1** in the same manner. In none of the reactions studied the formation of methylene-cyclopentane derivatives was observed. A mechanism is suggested for the cycloadditions which involves as the initial step the terminal attack of the triplet excited components on the double bond of **1**.

Thermische (2+2)-Cycloadditionen von Methylencyclopropan (**1**) und Derivaten sind in letzter Zeit mehrfach untersucht worden¹⁻¹⁰. Dabei hat sich gezeigt, daß Alkylicyclopropane nicht nur reaktive Substrate sind – Dimethylketen addiert an **1** deutlich rascher als an Isobutylen³⁾ –, sondern auch Cyclodimerisationen eingehen können⁸⁻¹⁰. Mit dieser Eigenschaft gesellen sie sich zu den Fluorolefinen und Allenen, deren Neigung zu (2+2)-Cycloadditionen seit langem bekannt und durch zahlreiche Beispiele belegt ist¹¹. Im Vergleich zu diesen Olefinen scheinen Alkylicyclopropane jedoch im allgemeinen weniger reaktiv zu sein. Während Tetrafluorethylen mit

¹⁾ B. C. Anderson, J. Org. Chem. **27**, 2720 (1962).

²⁾ R. Maurien und M. Bertrand, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 998.

³⁾ N. S. Isaacs und P. Stanbury, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1973**, 166.

⁴⁾ P. Binger, Synthesis **1973**, 427.

⁵⁾ P. D. Bartlett und R. C. Wheland, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2145 (1972).

⁶⁾ D. Kaufmann und A. de Meijere, Angew. Chem. **85**, 151 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 159 (1973).

⁷⁾ D. J. Pasto und A. F.-T. Chen, Tetrahedron Lett. **1972**, 2995.

⁸⁾ W. R. Dolbier jr., D. Lomas und P. Tarrant, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3594 (1968); W. R. Dolbier jr., D. Lomas, T. Garza, C. Harmon und P. Tarrant, Tetrahedron **28**, 3185 (1972).

⁹⁾ P. Le Perchec und J. M. Conia, Tetrahedron Lett. **1970**, 1587.

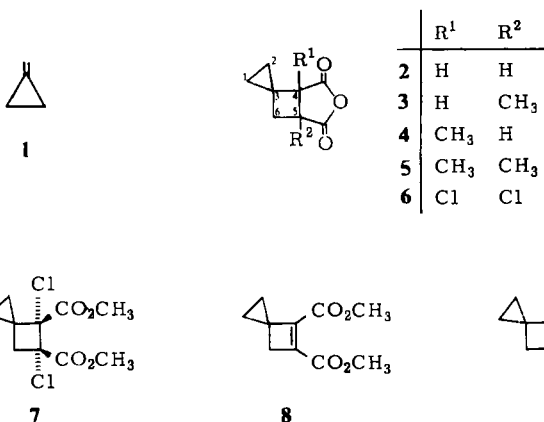
¹⁰⁾ P. Binger, Angew. Chem. **84**, 483 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 433 (1972).

¹¹⁾ D. Seebach in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/4, S. 151 und 206, Thieme, Stuttgart 1971.

Acrylnitril¹²⁾ und Allen mit Maleinsäureanhydrid¹³⁾ die entsprechenden Cyclobutanderivate liefern, reagiert **1** weder mit dem Nitril noch mit dem Anhydrid¹⁾. Ein weiterer Unterschied zwischen Alkyldicyclopropanen und Fluorolefinen zeigt sich in der Selektivität der Addition an 1,3-Diene. Tetrafluorethylen lagert sich an Cyclopentadien sowohl unter 1,2- als auch unter 1,4-Addition an¹⁴⁾. Das mit Tetrafluorethylen zu vergleichende Bicyclopropylen ergibt dagegen ausschließlich das Diels-Alder-Produkt⁶⁾. Diese und andere Ergebnisse^{7, 15, 16)} lassen vermuten, daß thermische (2+2)-Cycloadditionen der Alkyldicyclopropane nicht die erwartete Variationsbreite haben¹⁷⁾. Eine präparativ wertvolle Ergänzung sollten deshalb photochemische Cycloadditionen mit Alkyldicyclopropanen als Partner sein. Das erste Beispiel hierfür ist die kürzlich von uns beschriebene Darstellung von Spirohexan-4,5-*cis*-diol¹⁹⁾. Im folgenden berichten wir über einige weitere photochemische Cycloadditionen mit **1**.

Ergebnisse

Sensibilisierte Photoreaktionen von Maleinsäureanhydrid mit einfachen Olefinen, wie z. B. Isobutyle, führen selbst bei tiefen Temperaturen normalerweise zu Copolymeren^{20, 21)}. Um so überraschender findet man, daß bei Belichtung von Maleinsäureanhydrid und **1** in Aceton in Gegenwart von Benzophenon bereits bei Raumtemperatur zu 50% ein 1:1-Addukt vom Schmp. 62–63°C entsteht. Die Ausbeute läßt sich auf Kosten der auch hier entstehenden Copolymeren auf 72% steigern, wenn man die Photoreaktion bei –65°C ablaufen läßt.



Der eingehenden Analyse des ¹H-220-MHz-NMR-Spektrums zufolge ist das Produkt das erwartete Spirohexan-4,5-dicarbonsäureanhydrid **2**. Die vier Protonen des Vierrings

¹²⁾ D. D. Coffman, P. L. Barrick, R. D. Cramer und M. S. Raasch, J. Am. Chem. Soc. **71**, 490 (1949).

¹³⁾ H. N. Cripps, J. K. Williams und W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc. **81**, 2723 (1959); H. N. Cripps, J. K. Williams, V. Tullio und W. H. Sharkey, ebenda **81**, 4904 (1959).

¹⁴⁾ J. J. Drysdale, W. W. Gilbert, H. K. Sinclair und W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3672 (1958).

¹⁵⁾ J. E. Baldwin und R. E. Peavy, J. Org. Chem. **36**, 1441 (1971).

¹⁶⁾ R. Noyori, N. Hayashi und M. Kato, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4948 (1971).

¹⁷⁾ Eine Ausnahme ist möglicherweise Dichlormethylencyclopropan⁵⁾, das wie 1,1-Dichlor-2,2-difluorethylen¹⁸⁾ mit Butadien glatt und selektiv unter 1,2-Addition reagiert.

¹⁸⁾ P. D. Bartlett, L. K. Montgomery und B. Seidel, J. Am. Chem. Soc. **86**, 616 (1964).

¹⁹⁾ W. Hartmann, L. Schrader und D. Wendisch, Chem. Ber. **106**, 1076 (1973).

²⁰⁾ H.-D. Scharf und F. Korte, Chem. Ber. **98**, 3672 (1965).

²¹⁾ R. Steinmetz, W. Hartmann und G. O. Schenck, Chem. Ber. **98**, 3854 (1965).

bilden ein ABKX-System, das sich ohne iterative Computerrechnung analysieren läßt. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tab. 1 aufgeführt. Abb. 1 zeigt das aus dem ermittelten Datensatz simulierte ABKX-System von **2** im Vergleich zu dem gemessenen System.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten (δ -Werte [ppm], CDCl_3 , J -Werte [Hz]) für die Vierringprotonen von **2**

| 5-H | | 4-H | | 6-H | | 6'-H | |
|-----------|-----------|------------|-----------|---------------|------------|------|--|
| 3.61 | | 3.48 | | 2.91 | | 2.42 | |
| $J_{5,4}$ | $J_{5,6}$ | $J_{5,6'}$ | $J_{4,6}$ | $J_{4,6'}$ | $J_{6,6'}$ | | |
| 6.6 | 10.3 | 3.9 | <0.5 | ≈ 0.5 | (-) 12.6 | | |

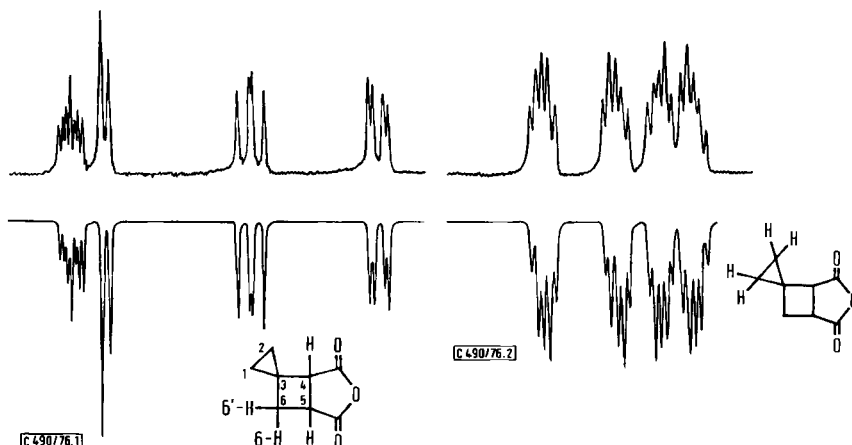


Abb. 1. Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (ABKX-Teil) von **2**

Abb. 2. Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (ABCD-Teil) von **2**

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten (δ -Werte [ppm], C_6D_6 , J -Werte [Hz]) für die Dreiringprotonen von **2**

| H^a | | H^b | | H^c | | H^d | |
|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|--|
| 0.68 | | 0.39 | | 0.22 | | 0.09 | |
| $J_{a,b}$ | $J_{a,c}$ | $J_{a,d}$ | $J_{b,c}$ | $J_{b,d}$ | $J_{c,d}$ | | |
| (-) 5.5 | 10.0 | 5.3 | 5.4 | 10.6 | (-) 5.3 | | |

Die vier Protonen des Dreirings bilden in C_6D_6 als Lösungsmittel ein gut differenziertes ABCD-System, aus dem sich die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstante weitgehend nach erster Ordnung entnehmen lassen. Die genauen Parameter sind durch

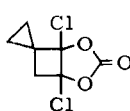
Rechnungen mit dem Computerprogramm LAOCN 3²²⁾ bestimmt und in Tab. 2 aufgeführt. Abb. 2 zeigt den betreffenden Ausschnitt aus dem aufgenommenen und dem simulierten Spektrum.

Die Daten erlauben jedoch keine eindeutige Zuordnung der Signale, da sich jeweils die beiden *cis*-, *trans*- und geminalen Kopplungen kaum unterscheiden. Eine Zuordnung über die chemischen Verschiebungen muß einer vergleichenden NMR-Studie an geeigneten Spirohexan-Derivaten vorbehalten bleiben.

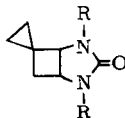
Citraconsäureanhydrid reagiert photosensibilisiert mit **1** in einer Ausbeute von 71% zu den beiden isomeren Spirohexan-Derivaten **3** und **4** (im Verhältnis 45:55), die durch fraktioniertes Kristallisieren bzw. gaschromatographische Trennung rein erhältlich sind.

Im ¹H-60-MHz-NMR-Spektrum (CDCl₃) von **3** erscheinen die vier Protonen des Dreiringes als komplexes System im Bereich von $\delta = 0.4 - 1.0$ ppm. Die Methylgruppe absorbiert bei $\delta = 1.59$ ppm. Die drei Protonen des alicyclischen Vierrings bilden formal ein AKL-System, ohne daß Kopplungen des KL-Teils mit dem Proton A aufgelöst sind. Das Signal des tertiären Protons tritt bei $\delta = 3.10$ ppm auf. Die Protonen der Methylengruppe absorbieren bei $\delta = 2.63$ und 2.47 ppm ($J = (-) 12.6 \pm 0.5$ Hz). Das ¹H-100.1-MHz-NMR-Spektrum (CDCl₃) des Kopf-Kopf-Addukts **4** zeigt für die Dreiringprotonen wiederum Absorptionen im Bereich von $\delta = 0.5 - 0.9$ ppm. Das Signal der Methylgruppe ist hier infolge der Nachbarschaft zum Dreiring zu höherem Feld verschoben ($\delta = 1.36$ ppm). Die drei Protonen des Vierrings ergeben ein Aufspaltungsbild vom AKX-Typ mit Absorptionen des tertiären Protons bei $\delta = 3.25$ ppm und der Methylene protonen bei $\delta = 2.33$ und 2.88 ppm ($J_{trans} = 3.4 \pm 0.1$ Hz, $J_{cis} = 10.5 \pm 0.1$ Hz und $J_{gem} = (-) 12.5 \pm 0.1$ Hz).

Unter den Bedingungen der Bildung von **2-4** liefern Dimethyl- und Dichlormaleinsäureanhydrid in Ausbeuten von 96 bzw. 77% die entsprechenden Cycloaddukte **5** bzw. **6**. Die Konstitutionen **5** und **6** sind im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Daten (s. exp. Teil). Hydrolyse von **6** und Veresterung mit Diazomethan ergeben den Dimethylester **7**. Durch Behandlung mit Nickeltetra-carbonyl in Benzol in Gegenwart von Dimethylformamid²³⁾ wird **7** in den Spirohex-4-en-4,5-dicarbonsäure-dimethylester **8** übergeführt. Katalytische Hydrierung liefert selektiv den *cis*-Dimethylester **9**, der mit einem aus **2** dargestellten Präparat identisch ist.



10

11: R = COCH₃

12: R = H

Wie bereits früher gefunden¹⁹⁾, reagiert Vinylencarbonat mit **1** photosensibilisiert unter Bildung von 4,5-Carbonyldioxy-spirohexan. Analog läßt sich auch Dichlorvinylencarbonat **1** addieren. Belichtet man eine Lösung von **1** und diesem Carbonat in n-Hexan in

Neue Version von LAOCOON II; vergleiche S. Castellano und A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys. **41**, 3863 (1964).

²³⁾ R. Criegee und G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. **623**, 1 (1959); H.-D. Scharf und F. Korte, Chem. Ber. **99**, 3925 (1966).

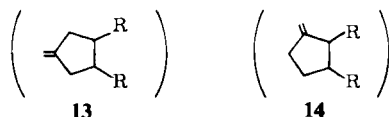
Gegenwart von Acetophenon als Sensibilisator, so isoliert man zu 90% das Cycloaddukt **10**. Dessen Konstitution folgt aus dem NMR-Spektrum (CDCl_3) mit Absorptionen der Dreiringprotonen bei $\delta = 0.75 - 1.45$ und der Methylenprotonen bei $\delta = 3.02$ ppm.

Die Hydrolyse von **10** mit wäßriger Natronlauge verläuft nicht einheitlich zur erwarteten 2-Hydroxy-spiropentan-2-carbonsäure. Es bilden sich dagegen mehrere Produkte, deren Trennung und Identifizierung noch ausstehen. Dieses gegenüber anderen Cyclobutanderivaten aus Dichlorvinylencarbonat und Olefinen abweichende Verhalten²⁴⁾ von **10** ist vermutlich auf einen Nachbargruppeneffekt des Dreirings zurückzuführen, der die Solvolyse des Chlors in 4-Stellung außerordentlich begünstigt²⁵⁾, so daß konkurrierend zur Hydrolyse des Carbonats andere Reaktionen ablaufen können.

Ebenso wie ungesättigte fünfgliedrige Anhydride und Carbonate ist auch 1,3-Diacetyl-4-imidazolin-2-on (IDA) ein geeigneter Partner für photochemische Cycloadditionen²⁶⁾. Wir haben kürzlich gefunden, daß IDA sich photosensibilisiert an einfache Olefine zu Derivaten des 2,4-Diazabicyclo[3.2.0]heptan-3-ons addieren läßt²⁷⁾. Dementsprechend reagiert IDA photosensibilisiert auch mit **1**. Belichtet man die beiden Komponenten in Aceton, so bildet sich zu 74% das Spirohexan-Derivat **11**. Strukturbeweisend ist wiederum das NMR-Spektrum (CDCl_3), das den intakten Dreiring durch Absorptionen im Bereich von $\delta = 0.17 - 1.14$ ppm anzeigt. Das Signal der Acetylgruppen tritt als Singulett bei $\delta = 2.52$ ppm auf, die Methylengruppe bzw. die tertiären Protonen des Vierrings erscheinen als Multipletts bei $\delta = 1.9 - 2.2$ bzw. $4.64 - 4.85$ ppm. Basenkatalysierte Hydrolyse mit Kalkiumcarbonat in wäßrigem Ethanol liefert unter Entacetylierung selektiv das 2,4-Diazabicyclo[3.2.0]heptan-3-on **12**.

Diskussion

Die photochemischen Cycloadditionen an **1** führen zu Spirohexan-Derivaten als einzigen isolierbaren Produkten. In keinem der untersuchten Beispiele findet man Hinweise auf eine von vornherein nicht auszuschließende Bildung von Methylencyclopentan-Derivaten der allgemeinen Konstitution **13** bzw. **14**.



Geht man davon aus, daß die Cycloadditionen als Triplettreaktionen nicht synchron verlaufen, so läßt sich die gefundene Selektivität am einfachsten mit einer primären terminalen Anlagerung der jeweiligen elektronenangeregten Komponente an die Doppelbindung von **1** erklären²⁸⁾. Wie für den Fall der Addition von Maleinsäureanhydrid nachstehend formuliert, werden dann Zwischenstufen vom Typ **15** gebildet, die ein Cyclopropyl-

²⁴⁾ H.-D. Scharf, *Angew. Chem.* **86**, 567 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 520 (1974).

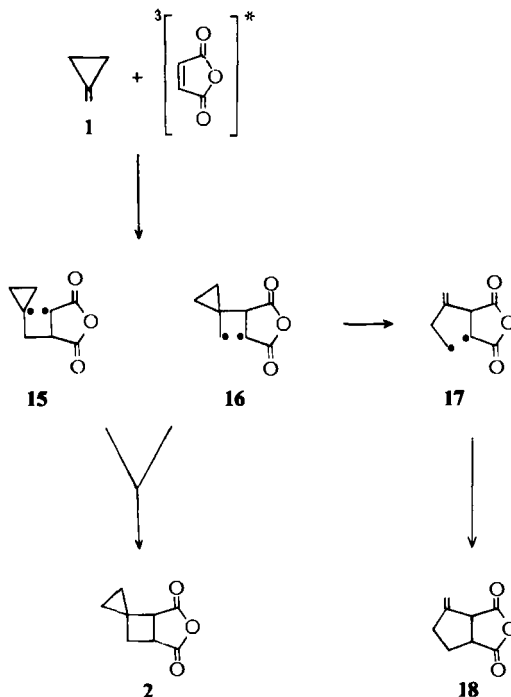
²⁵⁾ J. A. Landgrebe und D. E. Applequist, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1536 (1964); D. E. Applequist und J. A. Landgrebe, ebenda **86**, 1543 (1964); G. F. Kiefer und J. D. Roberts, ebenda **84**, 784 (1962).

²⁶⁾ G. Steffan und G. O. Schenck, *Chem. Ber.* **100**, 3961 (1967).

²⁷⁾ K.-H. Scholz, J. Hinz, H.-G. Heine und W. Hartmann, Publikation in Vorbereitung.

²⁸⁾ Eine entsprechende Regiospezifität bzw. -selektivität hat man bei der radikalischen Addition von Alkanthiolen¹⁾ bzw. Bromwasserstoff²⁹⁾ an **1** beobachtet.

²⁹⁾ R. Köster, S. Arora und P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1619.



radikal enthalten. Da in 1-Stellung substituierte Cyclopropylradikale, wie z. B. das 1-Methylcyclopropylradikal, wegen der relativ hohen Aktivierungsenergie für die electrocyclic Ringöffnung zu Allylradikalen³⁰⁾ ihre strukturelle Identität in Lösung bei 20°C behalten³¹⁾, bleibt den Biradikalen vom Typ **15** außer der Reversion zu den Edukten nur die Kombination zu Spirohexanen, z. B. **2**. Erfolgt die Addition dagegen an C-1, so resultieren biradikalische Zwischenstufen der Art **16** mit einem Cyclopropylmethylradikal. Von solchen Radikalen ist die Umlagerung zu Homoallylradikalen bekannt^{32, 33)}. Sie erfolgt im Fall des Grundkörpers mit einer Geschwindigkeit von etwa 10^8 s^{-1} bei 30°C³³⁾ und einer Aktivierungsenergie in der Größenordnung von 8 kcal/mol³⁴⁾. Ähnlich leicht ($> -100^\circ\text{C}$) isomerisiert auch das hier interessierende 1-Methylcyclopropylmethylradikal³⁵⁾. Zur Erklärung der ausschließlichen Bildung von Spirohexanen bei den Additionen an **1** müßte demzufolge der Ringschluß **16** → **2** deutlich schneller als die Umlagerung **16** → **17** sein. Anders als die Kombination zweier Monoradikale hat der Ringschluß des Tetramethylen-diradikals eine Aktivierungsenergie (ca. 6 kcal/mol)³⁶⁾, in der ein Teil der Ringspannung

³⁰⁾ S. Sustmann und Ch. Rüdhardt, Chem. Ber. **108**, 3043 (1975).

³¹⁾ D. I. Schuster und J. D. Roberts, J. Org. Chem. **27**, 51 (1962).

³²⁾ L. K. Montgomery und J. W. Matt, J. Am. Chem. Soc. **89**, 6556 (1967); S. J. Christol und R. V. Barbour, ebenda **90**, 2832 (1968); R. A. Sheldon und J. K. Kochi, ebenda **92**, 5175 (1970).

³³⁾ D. J. Carlsson und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **90**, 7047 (1968); R. A. Sheldon und J. K. Kochi, ebenda **92**, 4395 (1970).

³⁴⁾ W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2643 (1973).

³⁵⁾ J. K. Kochi, P. J. Krusic und D. R. Eaton, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1879 (1969).

³⁶⁾ H. E. O'Neal und S. W. Benson, Int. J. Chem. Kinet. **2**, 423 (1970); J. Phys. Chem. **72**, 1866 (1968).

des Cyclobutans zum Ausdruck kommt. In den vorliegenden Fällen dürfte die größere Ringspannung der Spirohexane³⁷⁾, die zudem mit einem fünfgliedrigen Ring verknüpft sind, die Aktivierungsenergie des Ringschlusses noch erhöhen. Berücksichtigt man außerdem noch sterische Faktoren, so kann man der Cyclisierung der Biradikale vom Typ 16, zumindest jedoch für die Addition von Dimethyl- und Dichlormaleinsäureanhydrid an 1, durchaus Aktivierungsenergien in der Größenordnung von 8 kcal/mol und Geschwindigkeiten von etwa 10^8 s^{-1} bei Raumtemperatur zuschreiben. Dann sollten aber Ringschluß und Umlagerung miteinander konkurrieren, so daß auch Produkte vom Typ 14, z. B. 18, entstehen sollten. Eine solche Konkurrenz hat man in der Tat sowohl bei der thermischen Dimerisation von 1³⁹⁾ als auch bei photochemischen Cycloadditionen an Vinylcyclopropane⁴⁰⁾ beobachtet. Wir formulieren daher für die von uns untersuchten Photocycloadditionen an 1 einen Reaktionsverlauf mit einem terminalen Angriff der jeweiligen triplett-angeregten Komponente an die Doppelbindung von 1. Es wird interessant sein zu erfahren, ob diese Selektivität der primären Bindungsbildung eine notwendige Voraussetzung für einheitlich ablaufende photochemische (2+2)-Cycloadditionen an Alkyldicyclopropane ist oder ob beim intermediären Auftreten von Zwischenstufen des Typs 16 die relativen Geschwindigkeiten des Ringschlusses und der Umlagerung durch Substituenten so beeinflußt werden, daß auch in diesen Fällen nur Spirohexane entstehen⁵⁾.

Herrn Dr. K.-R. Stahlke danken wir für die Mithilfe bei der Durchführung einiger Versuche.

Experimenteller Teil

Belichtungen wurden mit dem Hg-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W in Apparaturen mit gekühltem Lampenschacht (Pyrex) unter Stickstoff durchgeführt. Als Kühlflüssigkeit diente Wasser bzw. Methylcyclohexan, das aus einem Kühlaggregat (Ultra-Kryomat K 120 W, Meßgeräte Lauda KG) umgepumpt wurde. Während der Belichtung wurde magnetisch gerührt.

NMR-Spektren: Spektrometer A 60, XL-100-15 und HR-SC-220 der Fa. Varian; innerer Standard Tetramethylsilan. Die Spektrenberechnungen wurden auf dem IBM-Rechner 370/145 mit dem Programm LAOCN 3 oder mit dem Programm SIM auf dem Varian-Rechner 620 i durchgeführt. Die graphische Darstellung erfolgte über den Rechner 620 i in Verbindung mit einem von ihm gesteuerten Schreiber.

Gaschromatographische Analysen: Perkin-Elmer-Gerät Typ 116 E. Bedingungen: Säule (2 m × 0.6 cm) mit 10% Apiezon L auf Chromosorb W/AW, 60–80 mesh, programmiert (6°C/min), Trägergas Helium (2 ml/min). Zur präparativen Trennung diente das Gerät APG 402 der Fa. Dr. Hupe Apparatebau, Karlsruhe. Bedingungen: Glassäule (3 m × 1.3 cm) mit Siliconöl 2001, programmiert (10°C/min), Trägergas Helium (30 ml/min). Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Spiro[2.3]hexan-4,5-dicarbonsäureanhydrid (2): 10.0 g Maleinsäureanhydrid, 15.0 g Methylcyclopropan (1)⁴¹⁾ und 2.0 g Benzophenon in 160 ml Aceton wurden 48 h bei 20°C belichtet. Nach

³⁷⁾ Für Spirohexan wurde für die Gesamttringspannung ein Wert von 61.6 kcal/mol errechnet³⁸⁾.

³⁸⁾ N. C. Baird, *Tetrahedron* **26**, 2185 (1970).

³⁹⁾ Eine eingehende Untersuchung der thermischen Cyclodimerisation von 1 bei 230°C hat ergeben, daß außer 87% *Dispiro*[2.0.2.2]octan und 7% *Dispiro*[2.1.2.1]octan auch 6% 4-Methylenspiro[4.2]heptan entstehen. P. Binger, private Mitteilung.

⁴⁰⁾ N. Shimizu, M. Ishikawa, K. Ishikura und S. Nishida, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6456 (1974).

⁴¹⁾ R. Köster, A. Arora und P. Binger, *Synthesis* **1971**, 322.

Eindampfen der Lösung wurde der Rückstand in 75 ml trockenem Ether aufgenommen, unlösliche hochmolekulare Produkte wurden durch Filtrieren abgetrennt. Eindampfen des Filtrats und Destillieren i. Vak. lieferten 7.8 g (50%) Öl, Sdp. 90–95°C/0.2 Torr, das in der Vorlage kristallin erstarrte. Schmp. 62–63°C (Ether/Petrolether).

$C_8H_8O_3$ (152.2) Ber. C 63.15 H 5.30 O 31.55 Gef. C 63.2 H 5.3 O 31.5

Ein gleicher Ansatz wie oben, jedoch bei –65°C ausgeführt, ergab 11.2 g (72%) **2**.

cis-Dicarbonsäure: 1.0 g **2** wurde mit 5.0 ml Wasser in der Siedehitze hydrolysiert. Eindampfen, Trocknen und Umkristallisieren aus Ether/Petrolether ergaben farblose Kristalle vom Schmp. 118–119°C.

$C_8H_{10}O_4$ (170.2) Ber. C 56.46 H 5.92 O 37.61 Gef. C 56.5 H 6.0 O 37.7

Dimethylester 9: Aus der Dicarbonsäure durch Veresterung mit Diazomethan/Ether. Sdp. 76°C/0.15 Torr, $n_D^{20} = 1.4615$.

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 O 32.29 Gef. C 60.5 H 7.2 O 32.3

5- und 4-Methylspiro[2.3]hexan-4,5-dicarbonsäureanhydrid (3 und 4): Eine Lösung von 11.0 g Citraconsäureanhydrid, 15.0 g **1** und 2.0 g Benzophenon in 150 ml Aceton wurde 48 h bei 20°C belichtet. Eindampfen i. Vak. und Destillieren ergaben 13.0 g hellgelbes Öl, Sdp. 79–102°C/0.15–0.2 Torr, das nach GC-Analyse 11.6 g (71%) **3** und **4** im Verhältnis 45:55 enthielt. Aufnehmen in wenig trockenem Ether und Abkühlen (Methanol/Trockeneis) lieferten Kristalle vom Schmp. 74–90°C. Zweimaliges Umkristallisieren aus Ether erbrachte reines **4** mit Schmp. 93–95°C.

$C_9H_{10}O_3$ (166.2) Ber. C 65.05 H 6.07 O 28.89 Gef. C 65.0 H 6.2 O 28.9

Dicarbonsäure: Durch Hydrolyse von **4** in siedendem Wasser. Schmp. 193–194°C (Wasser).

$C_9H_{12}O_4$ (184.2) Ber. C 58.69 H 6.57 O 34.75 Gef. C 58.7 H 6.4 O 34.8

Dimethylester: Sdp. 60°C/0.15 Torr, $n_D^{20} = 1.4583$.

$C_{11}H_{16}O_4$ (212.2) Ber. C 62.25 H 7.60 O 30.15 Gef. C 62.3 H 7.6 O 30.0

Aus den nach Abtrennen von **4** verbliebenen Mutterlaugen wurde durch präp. GC-Trennung reines **3** erhalten. Schmp. 45–46°C (Ether/n-Pentan).

$C_9H_{10}O_3$ (166.2) Ber. C 65.05 H 6.07 O 28.89 Gef. C 65.3 H 5.8 O 28.9

Dicarbonsäure: Schmp. 170–172°C (Essigester).

$C_9H_{12}O_4$ (184.2) Ber. C 58.69 H 6.57 O 34.75 Gef. C 58.6 H 6.6 O 34.7

Dimethylester: Sdp. 60°C/0.2 Torr, $n_D^{20} = 1.4542$.

$C_{11}H_{16}O_4$ (212.2) Ber. C 62.25 H 7.60 O 30.15 Gef. C 62.0 H 7.7 O 29.9

4,5-Dimethylspiro[2.3]hexan-4,5-dicarbonsäureanhydrid (5): 12.0 g Dimethylmaleinsäureanhydrid⁴²⁾, 15.0 g **1** und 2.0 g Benzophenon in 150 ml Aceton wurden 48 h bei 15°C belichtet. Eindampfen lieferte einen kristallinen Rückstand, der in wenig trockenem Ether aufgenommen wurde. Beim Abkühlen (Methanol/Trockeneis) schieden sich 16.5 g (96%) Kristalle vom Schmp. 60–65°C ab. Umkristallisieren aus Ether/n-Hexan lieferte **5** als farblose Kristalle vom Schmp. 63–65°C.

¹H-220-MHz-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 0.4–0.9 m (4H), 1.20 s (3H), 1.42 s (3H), 2.51 und 2.39 ppm (2H, AB-System, $J_{AB} = (-)12.8$ Hz).

$C_{10}H_{12}O_3$ (180.2) Ber. C 66.65 H 6.71 O 26.64 Gef. C 66.5 H 6.7 O 26.6

⁴²⁾ E. Ött, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 2124 (1928).

Dicarbonsäure: Aus **5** durch Hydrolyse in siedendem Wasser in quantitativer Ausbeute. Schmp. 164–165°C (Ether/Petrolether).

$C_{10}H_{14}O_4$ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 O 32.29 Gef. C 60.7 H 6.9 O 32.3

Dimethylester: Sdp. 69–71°C/0.2 Torr, $n_D^{20} = 1.4602$.

$C_{12}H_{18}O_4$ (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02 O 28.29 Gef. C 63.6 H 8.2 O 28.3

4,5-Dichlorspiro[2.3]hexan-4,5-dicarbonsäureanhydrid (6): 15.0 g Dichlormaleinsäureanhydrid, 13.0 g **1** und 2.0 g Benzophenon in 165 ml Aceton wurden 48 h bei 15°C belichtet. Eindampfen und Destillieren ergaben 17.0 g Öl, Sdp. 100–132°C/0.25 Torr, das in der Vorlage kristallin erstarrte. Umkristallisieren aus Ether/Petrolether lieferte 15.2 g (77%) **6** vom Schmp. 62–64°C.

¹H-220-MHz-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 0.8–1.5 m (4H), 2.96 und 3.11 ppm (2H, AB-System, $J_{AB} = (-)13.3$ Hz).

$C_8H_6Cl_2O_3$ (221.1) Ber. C 43.47 H 2.74 Cl 32.08 O 21.71

Gef. C 43.4 H 2.7 Cl 31.9 O 21.8

Dicarbonsäure: Hydrolyse von **6** in Wasser in der Siedehitze oder in Gegenwart katalytischer Mengen HCl bei 20°C und Eindampfen i. Vak. lieferten einen hellgelben sirupösen Rückstand, der nach NMR-Spektrum hauptsächlich aus der erwarteten Verbindung bestand, jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Dimethylester 7: 5.0 g **6** wurden in einer Mischung aus 20 ml Wasser und 10 ml Aceton 6 h auf 40°C erwärmt. Eindampfen i. Vak. (15 Torr) ergab einen öligen Rückstand, der mit Diazomethan/Ether bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt wurde. Der nach Eindampfen i. Vak. erhaltene Rückstand wurde in Benzol gelöst und an Kieselgel chromatographiert. Eluieren mit Benzol ergab 5.3 g Kristalle vom Schmp. 47–51°C. Zweimaliges Umkristallisieren aus Ether erbrachte 4.0 g (66%) farblose Kristalle vom Schmp. 49–51°C.

$C_{10}H_{12}Cl_2O_4$ (267.1) Ber. C 44.96 H 4.53 Cl 26.55 O 23.96

Gef. C 45.0 H 4.4 Cl 26.7 O 24.0

Spiro[2.3]hex-4-en-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (8): Eine Lösung von 39.1 g **7** in 400 ml wasserfreiem Benzol und 100 ml wasserfreiem Dimethylformamid wurde unter Stickstoff mit 75 ml Ni(CO)₄ versetzt und innerhalb von 2 h allmählich auf 85°C erhitzt. Nach 6 h Kochen unter Rückfluß ließ man abkühlen, versetzte mit 25 ml Ni(CO)₄ und erhitze noch weitere 7 h. Nach Zugabe von 80 ml 2 N HCl bei 20°C wurde 1 h bei 20°C gerührt und anschließend überschüssiges Ni(CO)₄ bei Normaldruck abdestilliert. Nach Trennen der Phasen, Waschen mit Wasser und Trocknen filtrierte man über Kieselgel. Destillation lieferte 15.0 g (51%) farbloses Öl, Sdp. 78–80°C/0.25 Torr, $n_D^{20} = 1.4978$, das im Kühlschrank erstarrte. Schmp. 11°C (n-Pentan).

NMR (CCl₄): δ = 0.77–1.32 m (4H), 2.75 s (2H), 3.70 s (3H) und 3.72 ppm s (3H).

$C_{10}H_{12}O_4$ (196.2) Ber. C 61.21 H 6.17 O 32.62 Gef. C 61.2 H 6.2 O 32.6

Hydrierung von 8: 1.2 g **8** in 150 ml wasserfreiem Dioxan wurden bei 15°C in Gegenwart von Pd/C unter Druck (10 atü H₂) hydriert. Destillieren lieferte 0.9 g (75%) Spiro[2.3]hexan-4,5-cis-dicarbonsäure-dimethylester.

4,5-Carbonyldioxy-4,5-dichlorspiro[2.3]hexan (10): 15.5 g Dichlorvinylencarbonat^{4,3)}, 12.0 g **1** und 3.0 g Acetophenon in 150 ml n-Hexan wurden 48 h bei 20°C belichtet. Eindampfen und fraktionierendes Destillieren lieferten 18.9 g (90%) Öl, Sdp. 55–56°C/0.05 Torr, $n_D^{20} = 1.4882$, das in der Vorlage beim Anreiben erstarrte. Schmp. 35–36°C (Ether). – IR (KBr): 1840 cm⁻¹ (CO).

$C_7H_6Cl_2O_3$ (209.0) Ber. C 40.22 H 2.89 Cl 33.93 O 22.96

Gef. C 40.1 H 2.9 Cl 33.7 O 22.9

^{4,3)} H.-D. Scharf, W. Pinske, M. H. Feilen und W. Droste, Chem. Ber. **105**, 554 (1972).

2',4'-Diacetylspiro[cyclopropan-1,6'-2',4'-diazabicyclo[3.2.0]heptan]-3'-on (11): 3.36 g 1,3-Diacetyl-4-imidazolin-2-on⁴⁴⁾ und 10.8 g **1** wurden 63 h in 160 ml Aceton bei -70°C belichtet. Eindampfen und fraktionierendes Destillieren des Rückstands lieferten ein Öl vom Sdp. $120-125^{\circ}\text{C}/0.5$ Torr, das in der Vorlage erstarrte. Die Kristalle wurden mit n-Hexan gewaschen und getrocknet. 3.3 g (74%) **11**. Schmp. 63°C . – IR (KBr): 1700 und 1750 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (222.2) Ber. C 59.45 H 6.35 N 12.60 O 21.60

Gef. C 59.5 H 6.5 N 12.5 O 21.5

Spiro[cyclopropan-1,6'-2',4'-diazabicyclo[3.2.0]heptan]-3'-on (12): 0.8 g **11** und 0.5 g K_2CO_3 wurden 2 h in 30 ml Ethanol und 10 ml Wasser zum Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. extrahierte man den Rückstand mehrmals mit Chloroform. Trocknen, Filtrieren und Eindampfen lieferten 0.34 g (68%) **12**. Zur Analyse wurde i. Vak. sublimiert. Schmp. $139-140^{\circ}\text{C}$. – IR (KBr): 3300 und 3240 (NH), 1690 und 1675 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (138.2) Ber. C 60.85 H 7.30 N 20.28 Gef. C 61.2 H 7.2 N 19.8

⁴⁴⁾ H. J. H. Fenton und W. A. R. Wilks, J. Chem. Soc. **95**, 1329 (1909).